

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AC

(7)

(11)Publication number : 07-285203

(43)Date of publication of application : 31.10.1995

(51)Int.Cl.

B32B 27/36

B32B 15/08

B65D 1/09

B65D 1/28

(21)Application number : 06-078932

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 18.04.1994

(72)Inventor : KUZE KATSURO
NAGANO HIROMU
OTA SABURO
ISAKA TSUTOMU(54) POLYESTER COMPOSITE FILM FOR METAL LAMINATE, LAMINATED METAL SHEET
AND METAL CONTAINER

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the resistance to rolling-up processing by laminating a film layer consisting of a specified thermoplastic resin and a specified copolyester at least on one face of a polyester film layer.

CONSTITUTION: A polyester composite film for laminating a metal is formed by laminating a film layer B consisting of a resin compsn. contg. 0.3-10wt.% thermoplastic resin being incompatible with the polyester and a copolyester wherein 1-30 mole % of the whole acid component are a long chain aliphatic, dicarboxylic, acid residue of at least 10C. A laminated metal sheet is formed by laminating this polyester composite film so as to make the layer B to be the opposite face of the metal sheet and a metal container is formed of the laminated metal sheet. In addition, it is pref. that the content of cyclic trimer of ethylene terephthalate in the layer B or in both layers A and B is made at most 0.7wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3218849

[Date of registration] 10.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開

特開平7-

(43) 公開日 平成7年

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

片内整理番号

P I

B 3 2 B 27/36

7421-4F

15/08

1 0 4 A 7148-4F

B 6 5 D 1/09

1/28

B 6 5 D 1/ 00

B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L

(21) 出願番号

特願平6-78932

(22) 出願日

平成6年(1994)4月18日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁1

(72) 発明者 久世 勝朗

愛知県犬山市大字木津字前畑

洋紡績株式会社犬山工場内

(72) 発明者 永野 照

愛知県犬山市大字木津字前畑

洋紡績株式会社犬山工場内

(72) 発明者 太田 三郎

愛知県犬山市大字木津字前畑

洋紡績株式会社犬山工場内

(74) 代理人 弁理士 高島 一

(54) 【発明の名称】 金属ラミネート用ポリエステル系複合フィルム、ラミネート金属板および金属容器

(57) 【要約】

【構成】 ポリエステルフィルム層 (A層) の少なくとも片面に、ポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂を0.3～10重量%、および全酸成分の1～30モル%が炭素数10以上の長鎖脂肪族ジカルボン酸残基である共重合ポリエステルを含む組成物のフィルム層 (B層) を積層してなる金属ラミネート用ポリエステル複合フィルム。

【効果】 本発明の複合フィルムは、フィルム表面の耐スクラッチ性が良好で、かつソフト化処理などの加熱処

(2)

特開平 7 -

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステルフィルム層（A 層）の少なくとも片面に、ポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂を 0.3～10 重量％、および全酸成分の 1～30 モル％が炭素数 10 以上の長鎖脂肪酸ジカルボン酸残基である共重合ポリエステルを含む組成物のフィルム層（B 層）を積層してなる金属ラミネート用ポリエステル複合フィルム。

【請求項 2】 B 層中に含有されるエチレンテレフタレート環状三量体が、0.7 重量％以下であることを特徴とする請求項 1 記載の金属ラミネート用ポリエステル複合フィルム。

【請求項 3】 A 層中に含有されるエチレンテレフタレート環状三量体が、0.7 重量％以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の金属ラミネート用ポリエステル複合フィルム。

【請求項 4】 B 層面が金属板と反対面になるように請求項 1、2 または 3 記載のフィルムをラミネートしてなるラミネート金属板。

【請求項 5】 請求項 4 記載のラミネート金属板を成形してなる金属容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、缶詰、とくに清涼飲料、ビールなど主として食品缶詰用の金属材料にラミネートされるポリエステル系フィルムに関する。さらに詳しくは、耐スクラッチ性に優れており、該フィルムを金属板にラミネートした後の製缶の生産性が良好であり、かつ製缶後に食品を充填しレトルト処理などの加熱処理を行ったときに、オリゴマーの溶出量が極めて少ない金属ラミネート用ポリエステル系フィルムに関する。さらに本発明は、該フィルムを金属板にラミネートすることにより得られるラミネート金属板、および該ラミネート金属板をたとえば缶状に成形してなる金属容器に関する。

【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】 金属缶の内面および外面の腐食を防止するため、一般に金属面には塗料が塗装され、該腐食防止用塗料として、熱硬化性樹脂塗料が使用されている。

し、残存有機溶剤と同様の悪影響を及ぼし、熱硬化性樹脂塗料を塗装する場合、公害防止、食品などへの悪影響の阻止が要望されている。

【0004】 金属缶の内面および外面のために、上記した塗料とは別に、金属板フィルムをラミネートした缶がある。たとえばティンフリースチール板（錫を含まないポリオレフィン系フィルム（たとえば、ン系フィルム）をラミネートしたり、ポリエステル系フィルムを金属板にラミネートして得られたラミネート金属板を金

【0005】 熱可塑性樹脂フィルムをラのは、熱硬化性樹脂塗料を塗装する場合、工程の簡素化や公害防止などの。しかし、たとえばポリエチレン系プロピレン系フィルムなどのポリオレフィン系フィルムは、耐熱性に劣るため、レトルト処理（レトルトする際の高圧殺菌処理）によりフィルムすることがある。またポリオレフィン系かいため、耐スクラッチ性に劣る。フィッチ性が劣ると、たとえば、製缶工程にラミネートされた金属板（以下、ラミいう）の毎葉を移送する時や、巻締め加工ラミネート金属板を加工する時に、フィルム傷が発生し、商品価値が落ちる。

【0006】 また熱可塑性樹脂フィルムは、熱硬化性樹脂塗料を塗装したものの残留溶剤による食品の味や臭いに対する。しかし、ポリオレフィン系フィルム形成時に発生する低分子量物質または添加剤が含まれ、これらが食品へ移行し臭いに悪影響を及ぼす。さらにポリオレムは、食品中の香気成分を吸着するため、の味や臭いが維持されないという問題点

【0007】 熱可塑性樹脂フィルムのな、テル系フィルムは、一般に、耐熱性が優定剤などの添加剤の添加が不要であり、旨の溶出が少ないため、ポリオレフィン

40

(3)

特開平 7 -

3

4

り、ラミネートフィルムの表面に析出したりして外観の美観を損ねるという問題がある。

【0009】ポリエステル系フィルムの耐スクラッチ性を改良するため、該フィルムの表面に、潤滑性および耐スクラッチ性に優れた有機被膜を形成することが提案されている（コーティング被膜法）。このコーティング被膜を用いると、得られるフィルムの耐スクラッチ性は改良される。しかし、有機被膜を形成するコーティング工程で有機溶剤を使用する必要があり、有機溶剤の極く一部が被膜中に残存する。そのため、このような有機被膜を有するフィルムラミネート金属板からなる金属缶に食品を充填した場合、有機被膜から溶出する有機溶剤が、食品の味や臭いに悪影響を及ぼす。さらに該有機被膜からは低分子置物質も溶出し、残存有機溶剤と同様の悪影響を及ぼす。

【0010】本発明は、上記従来の問題点を解決するものであり、その目的は、耐スクラッチ性に優れ、該フィルムを金属板にラミネートした後の製缶の生産性が良好、特に巻締め加工の耐性に優れ、かつ製缶後に食品を充填し、レトルト処理などの加熱処理を行ったときにオリゴマーの溶出量が極めて少ない金属ラミネート用ポリエステル系フィルムを提供することにある。さらに本発明の目的は、上記フィルムを金属板にラミネートすることにより得られるラミネート金属板、および該ラミネート金属板をたとえば缶状に成形してなる金属容器を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、ポリエステルフィルム層（A層）の少なくとも片面に、ポリエステルに非相溶の熱可塑性樹脂0.3～10重量%および全酸成分の1～30モル%が炭素数10以上の長鎖脂肪族ジカルボン酸残基である共重合ポリエステルを含む組成物のフィルム層（B層）を積層してなる金属ラミネート用ポリエステル複合フィルムに関する。さらに本発明は、上記ポリエステル複合フィルムを、B層が金属板の反対面になるようにラミネートしてなるラミネート金属板、および該ラミネート金属板から製造される金属容器に関する。

【0012】また、B層またはA層およびB層のエチ

ポリエステルが好ましい。

【0014】上記ホモポリエステル中5-重合成分を含むポリエステルも好ましく、重合成分としては、イソフタル酸、p-キシ安息香酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4'-ジカルボキシジフェニル、4,4'-シベンゾフェノン、ビス(4-カルボキタン、アジピン酸、セバシン酸、5-ナイソフタル酸、シクロヘキサノール、4-ジカルボン酸成分、プロピレングリジオール、ネオペンチルグリコール、ジール、シクロヘキサジメタノール、ビなどのエチレンオキサイド付加物、ポリール、ポリプロピレングリコール、ポリグリコールなどのグリコール成分、p-などのオキシカルボン酸成分などを任意に、このほか、少量のアミド結合、ウレテル結合、カーボネート結合などを含有重合成分として含んでもよい。

【0015】経済性の面より、ポリエチートを用いるのが最も好ましい実施態様。本発明の複合フィルムの製造工程で発生や破断層フィルムを、A層のポリエステル用することも許される。

【0016】本発明の複合フィルムのB)0以上の長鎖脂肪族ジカルボン酸残基を30モル%含む共重合ポリエステルを含有成される必要がある。炭素数が10未満のジカルボン酸残基では、耐スクラッチ性の改良が得られない。また該カルボン酸の炭素鎖は、直鎖でもよく、さらに脂環式ジカルボン酸でもよい。

【0017】該長鎖脂肪族ジカルボン酸シン酸、エイコ酸、ドデカンジカルボン酸などが挙げられる。ダイマー酸とはオレ級不飽和脂肪酸の二重化反応によって得子中に不飽和結合を有するもので、さらに不飽和度を下げたものも使用できる。ダイマー酸は、耐熱性や柔軟性が向上する。

【0018】また三重化反応の過程で、直鎖分岐

(4)

符関平？一

5

発生しやすくなるなどの問題が発生し、また、経済的にも不利になる。

【0019】B層の構成成分である共重合ポリエステルは、上記長鎖脂肪族ジカルボン酸を上記範囲で含む共重合ポリエステルであれば、その構造に特定の制限はない。なかでも上記範囲の長鎖脂肪族ジカルボン酸を含む、ポリエチレンテレフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレート共重合体およびこれらの混合物が好適である。もちろん、該共重合ポリエステルに、A層の構成成分であるポリエステルで、使用してもよい成分として例示した共重合成分を用いることは、何ら制限を受けない。

【0020】本発明の複合フィルムのB層を構成する共重合ポリエステル組成物には、得られるフィルムの耐スクラッチ性を向上させるために、ポリエステルと非相溶性である熱可塑性樹脂が配合される。該熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスルホン酸系樹脂、全芳香族ポリエステル系樹脂などが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0021】B層を形成する共重合ポリエステル組成物中の熱可塑性樹脂の含有量は、0.3～10重量%であり、好ましくは0.5～5重量%である。熱可塑性樹脂の含有量が0.3重量%未満では、耐スクラッチ性の改良効果が発現しなくなる。逆に10重量%を越えると、耐スクラッチ性の向上効果がこれ以上期待できず、かつフィルムの成膜性が低下する。

【0022】上記熱可塑性樹脂は、易溶性を付与する目的で、A層を構成するポリエステル組成物中にも配合してもよい。この場合、該配合量は上記目的よりして0.3重量%以下で充分である。

【0023】本発明の複合フィルムのA、B層を形成するために用いられるポリエステルあるいは共重合ポリエステル組成物には、上記のポリエステルを1種類用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0024】本発明の複合フィルムのA層を形成するポリエステル組成物および／またはB層を形成する共重合ポリエステル組成物に、平均粒径が0.5～5 μ m、さらに好ましくは0.8～4 μ mの架橋高分子粒子を組

7

る。A層、B層同時に添加する場合、上に同一のものでよいし、また違った種類のもよい。

【0025】さらに本発明の複合フィルム／またはB層を形成するポリエステル組／台ポリエステル組成物には、ポリエステルブロック共重合体を上記組成物に対し成分換算で0.1～10重量%の範囲で含まし。ポリエステル-ポリエーテルブの配合は、フィルムの耐熱性を上げ、後フィルムが白化もしくは脆化し、あるいは変形しプリスター状の凹凸が発生し、損なわれることがない。しかし、配合量ミネートフィルムの収縮が生じ、かつラ印刷ビッチが変形により一致せず、加工多くなる。また、収縮によるヒケを生じ、ト位置からズレを生じるので10重量%要がある。さらに好ましくは0.5～5

【0026】ポリエステル-ポリエーテ、
 合体として、ポリエチレンテレフタレ-
 メチレングリコールエーテル共重合体、：
 レフタレート-ポリテトラメチレングリ
 などが例示される。

【0027】本発明に用いられるポリエーも従来の方法により製造され得る。たと、ン酸とジオールとを直接反応させる直接、ジカルボン酸ジメチルエステルとジオー、るエステル交換法などを用いてポリエー、台ポリエステルが調製される。これらの、れ、回分式および連続式のいずれの方法、い。あるいは、分子量を高めるために固、てもよい。固相重台法は、後述のエチレ、ト環状三量体の含有量を低減するために、

【0028】上記熱可塑性樹脂のポリエーテルの配合時期も特に限定されない。たとえば、ポリエステルの製造工程で配合する方法、ポリエステル形成時に配合する方法などがあり、それでは、上記熱可塑性樹脂をポリエステル溶液混練を行う方法、高濃度の熱可塑性樹脂を

~~40 ターナーが平め作製しては、その~~

7

もに0.5～1.0の範囲であることが好ましい。ポリエステル組成物の極限粘度が上記範囲内であれば、得られるフィルムの方学特性が上がり、また得られるフィルムはバランスのとれた方学特性を有し、かつ原料のポリエステルの生産性にも支障がなく経済面でも問題がない。

【0031】本発明の複合フィルムのA層、B層中のエチレンテレフタレート環状三量体の含有量は、0.7重量%以下であることが好ましく、0.6重量%以下がより好ましく、0.5重量%以下がさらに好ましい。フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体の含有量が0.7重量%以下であれば、該フィルムを金属板にラミネートし製缶した後、食品を充填しレトルト処理などの加熱処理を行ったときに、フィルムからのオリゴマーの溶出が問題にならない。そのため、このようなフィルムが缶内面にラミネートされている場合は、食品にオリゴマーが移行し、食品の味に対して悪影響を及ぼすことがない。また、該フィルムを缶外面にラミネートすると、フィルム表面にオリゴマーが析出し外観の美観が損なわれるおそれがない。

【0032】フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体の含有量を0.7重量%以下にするには、フィルム形成後に該フィルムから水または有機溶剤でエチレンテレフタレート環状三量体を抽出除去する方法、エチレンテレフタレート環状三量体含有量の少ないポリエステルを用いる方法、これらの組み合わせなどが挙げられるが、特にこれに限定されない。通常、後者の方法を採用することが経済的であり、好ましい。エチレンテレフタレート環状三量体含有量の少ないポリエステルの製造方法もまた特に限定されず、減圧加熱処理法、固相重合法、水または有機溶剤による抽出法およびこれらの方法を組合わせた方法などが挙げられる。特に、固相重合法によりエチレンテレフタレート環状三量体含有量の少ないポリエステルの製造した後、得られたポリエステルを水で抽出し、さらにエチレンテレフタレート環状三量体を低減させる方法は、フィルム形成工程でのエチレンテレフタレート環状三量体の生成量が抑えられるので最も好ましい。

【0033】本発明の複合フィルムの厚みは、A層が3～500μm、B層が0.1～10μmであるのが好ま

(5)

特開平7-

8

ルムであってもどちらでもかまわない。この場合は一軸延伸および二軸延伸のいずれが、等方性より二軸延伸フィルムが特にフィルムの製造法としては、たとえば、一ブロー法などが挙げられる。二軸延伸、二軸延伸、同時二軸延伸、それらを組合せ二軸延伸法であってもよい。逐次二軸延伸的には縦方向に延伸した後、横方向に採用されているが、逆の順序で延伸するもかまわない。また、二軸延伸後、次工程を供する前に長手方向および/または幅行ってもよい。

【0035】上記のごとく、二軸配向フィルムを製造する方法は、任意の方法が採用されるものではないが、たとえば以下である。チルロール上に溶融押出した未延伸フィルムまたはステンタで長手方向または-10℃～(T_g+70)℃の温度(テルのガラス転移温度)で2.5～5倍、20～4.5倍に延伸する。次いで上記一軸直角方向にT_g(℃)～(T_g+70)℃で5～5.0倍、好ましくは3～4倍に延伸(T_g+70)℃～T_m(℃)で1～6倍。たとえば、ポリエチレンテレフタレートは、180～230℃の温度で2～7秒

【0036】延伸工程またはその前後に、フィルムの片面または両面にコロナ放電処理やを施すことも何ら制限を受けない。

【0037】本発明のラミネート金属板がB層面が金属板と反対面になるようラミネートする必要がある。本構成により初性性の向上効果が発現される。

【0038】本発明の複合フィルムの金一ト法は特に限定されず、たとえば、下法、サーマルラミネート法などを採用する。なかでも、複合フィルム上に接着層ポリエステル系樹脂層を積層した多層法で製造し、金属板を通電加熱することによりラミネートする方法、接着層を部分硬化フィルムに形成しておき、金属板にラミネ

40

9

成形する法もまた、特に限定されない。金属容器の形態としては、天地蓋を巻き締めて内容物を充填する、いわゆる3ピース缶が特に好ましい。

【0040】次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されず、前述の趣旨を逸脱しない限り、いずれも本発明の技術的範囲に入る。

【0041】

【実施例】実施例および比較例で用いた測定方法は次のとおりである。

【0042】(1) 架橋高分子粒子の平均粒子径
コールターカウンター法で測定した。

【0043】(2) 耐スクラッチ性

フィルムを250 μ mのティンフリースチール板の片面にラミネートした試料を、30mm巾でフィルム面を外側にして2つ折りした試験片を作成した。東洋紡機社製の摩擦堅ろう度試験機の摩擦部に、試験片の折り曲げ部を摺動方向に平行に、かつ試験片を摺動面と垂直にセットし、摺動面に鋼板を取付け、90℃に加熱した鋼板面に、加重1Kg30回/分で試験片を1回摩擦させた後、折り曲げ部のフィルムの磨耗度を肉眼判定した。

○ 折り曲げ部全体のフィルム削れなし

△ 一部分のフィルム削れ発生

× 折り曲げ部全体にフィルム削れ発生

○が実用性がある。

【0044】(3) ポリエステル系フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体の含有量

複合フィルムを、ヘキサフルオロイソプロピルアルコール/クロロホルム=2/3 (V/V) に溶解し、メタノールでポリエステルを沈殿させ、沈殿物を遠心分離し、濾液を蒸発乾固し、この蒸発乾固物をジメチルホルムアミドに溶解する。得られた溶液を液体クロマトグラフィー法で展開し、エチレンテレフタレート環状三量体の含有量を定置した。

【0045】(4) 金属板ラミネートフィルムのオリゴマー溶出

10cm角の金属板ラミネートフィルムを500mlの蒸留水に浸漬し、レトルト処理(120℃で30分間)を行う。処理後の金属板ラミネートフィルムを風乾し、フィルム表面の析出物をルーペで観察し、オリゴマー溶出

(6)

特開平7-

10

エチレンテレフタレート-ポリテトラメルエーテルブロック共重合体3重畳部を使用した。また、複合フィルムのB層を(以下、「ポリエステルB」という)とオリゴマー含有率を低下させた、エチレン環状三量体含有率が0.30重畳%で、0.80の、ジカルボン酸成分がテレフテル%および炭素数が36個のダイマーよりなり、ジオール成分がエチレングリセル%およびジエチレングリコール単位、トリメチロールプロパントリメタア橋したほぼ単分散の粒度分布を有した球状メタクリレート粒子(平均粒径3 μ m)、%、ポリスチレン樹脂を1重畳%、および1330を0.05重畳%含む共重合体3重畳部と、ポリエチレンテレフタレートエチレングリコールエーテルブロック共重合体なる組成物を使用した。ポリエステルBをそれぞれ別々の押出機に供給し、ダイ内で合流させた後押出し、急冷シートを得た。該未延伸シートを75℃に、および表面温度600℃の赤外線ヒーター(20mm離れた位置に設置)を用い加温で、低速ロールと高速ロールとの間で縦延伸し、更にテンター中、120℃で3に延伸し、230℃で10秒間熱処理を行い、180℃の冷却ゾーンで幅方向に3行い、厚さ12 μ m(A層厚み9 μ m、m)の複合フィルムを得た。

【0047】得られた複合フィルムのA(東洋インク社製のポリウレタン系接着剤)と硬化剤との混合物)を固形分換算割合でコーティングし、乾燥し、40℃ジニングした。脱脂処理した冷延伸鋼板のたフィルムをサマルラミネート法により、両面ラミネート鋼板を得た。

【0048】得られた複合フィルムおよび板は、耐スクラッチ性が優れており、かつ溶出量も少なく金属ラミネート用フィルムとして高品質であった。

(7)

特開平 7 -

11

リゴマーの析出は認められなかった。

【0050】比較例1

ポリエステルBを使用せずポリエステルAのみを用いた以外は、実施例1と同様の方法で、厚さ12 μ mの複合フィルムおよびラミネート銅板を得た。得られたフィルムおよびラミネート銅板について、実施例1と同様の評価を行った。得られたフィルムは、耐スクラッチ性に劣るものであり、金属ラミネート用フィルムおよびラミネート銅板として低品質であった。

【0051】得られたフィルムを用いて、実施例1と同様にして3ピース缶を製缶したが、製缶工程で該フィルムの表面にスクラッチ傷が入り、かつ巻締め時の耐スクラッチ性が劣り、底蓋の巻締め部分にスクラッチ傷が発生し、缶として商品価値の低いものしか得られなかった。

【0052】比較例2

ポリエステルBとして、配合成分の一つであるポリスチレン樹脂の配合をとりやめた以外は、実施例1と同様の方法で複合フィルムおよびラミネート銅板を得た。得られた複合フィルムおよびラミネート銅板について、実施例1と同様に評価を行い、かつ3ピース缶を製缶し、コーヒーを充填した。得られたラミネート銅板は耐スクラッチ性に劣り、巻締め部分にスクラッチ傷が発生し、缶は商品価値の低いものしか得られなかった。

【0053】比較例3

ポリエステルAおよびポリエステルBともに、エチレンテレフタレート環状三量体量が1.0重量%のものを用いた以外は、比較例2と同様の方法でフィルムおよびラミネート銅板を得た。得られた複合フィルムおよびラミネート銅板について、実施例1と同様の評価を行った。得られたフィルムはオリゴマー含有量が高く、ラミネート銅板はオリゴマー溶出量が多く、かつ耐スクラッチ性に劣り、金属ラミネート用フィルムおよびラミネート銅板として低品質であった。

【0054】得られた複合フィルムを用いて、実施例1と同様にして3ピース缶として製缶し、コーヒーを充填したが、製缶工程で該フィルムの表面にスクラッチ傷が入り、かつレトルト処理により底蓋外面のフィルム表面にオリゴマー析出があり、さらに巻締め部分にスクラッチ傷の発生があり商品価値の低いものであった。

12

【0056】実施例2および3

ポリエステルB中のポリスチレン樹脂にポリエチレンを2.0重量%（実施例2）、ロンを1.5重量%（実施例3）配合し、メチルメタクリレート粒子に替えて、その分散の粒度分布を有するジビニルベンゼンのポリスチレン粒子（平均粒径2.5 μ m）を0.1重量%（実施例2）あるいはほぼ単分散のジビニルベンゼンで架橋した球状のブト/メチルメタクリレート/スチレン平均粒径2.0 μ m）を0.07重量%（以下）とした以外は、実施例1と同様の方法で複合ラミネート銅板を得た。得られた複合ラミネート銅板について、実施例1と同様にして製缶し、コーヒーを充填し、いずれも、実施例1と同様に商品価値があった。

【0057】比較例5および6

ポリエステルB中の低密度ポリエチレンにめた（比較例5）、あるいは6ナイロンにめた（比較例6）以外は実施例2あるいは比較例3の方法で、複合フィルムおよびラミネート銅板を得た。得られた複合フィルムおよびラミネート銅板について、実施例1と同様の評価を行った。フィルムはいずれも耐スクラッチ性に劣り、スクラッチ傷が入っていた。上記したように、3ピース缶を実施例1と同様にして、コーヒーを充填した。これらはいずれも、商品価値であった。

【0058】実施例4

ポリエステルB中の共重合ポリエステルボン酸成分がテレフタル酸91モル%、6個の水添ダイマー酸単位が9モル%、1,4-ブタンジオール単位100モル%、クロールプロパントリメタクリレートで分散の粒度分布を有した球状のポリメタ（平均粒径2 μ m）を0.07重量%、エチレンを0.8重量%、およびイルガノックス1010を0.05重量%含む、固有粘度が0.7

(8)

特開平 7 -

13

14

ボン酸成分がテレフタル酸 8.5 モル%およびセバシン酸 1.5 モル%、ジオール成分がエチレングリコール 9.7 モル%およびジエチレングリコール 3.3 モル%よりなり、ジビニルベンゼンで架橋したほぼ単分散の粒度分布を有する球状のブチルアクリレート/メチルメタアクリレート/スチレンよりなる粒子（平均粒径 2.0 μm ）を 0.2 重量%、ポリプロピレン樹脂を 2 重量%、およびホスファイト系酸化防止剤であるアデカスタブ PEP 36【旭電化（株）製】を 0.02 重量%を含む、抽出法でオリゴマー含有量を低下させた、固有粘度が 0.75、エチレンテレフタレート環状三量体含有量が 0.30 重量%の共重合ポリエステルを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で複合フィルムおよびラミネート鋼板を得た。得られた複合フィルムおよびラミネート鋼板について、実施例 1 と同様の評価を行った。得られたフィルムは、耐スクラッチ性に優れ、巻締め部分にスクラッチ傷*

は全く見られなかった。得られたフィルムは、3 ピース缶を、実施例 1 と同様にして製造し、充填した。得られたものは実施例 1 と同様のものであった。

【0060】比較例 7

ポリエステル B 中の、ポリプロピレン樹脂を除外し、実施例 1 と同様の方法で複合ラミネート鋼板および 3 ピース缶を得、実施例 1 と同様の評価を行った。ここで得られたラミネート鋼板は、耐スクラッチ性に劣り、巻締め部分にスクラッチ傷、価値の低いものであった。

【0061】得られたフィルムおよびラミネート鋼板の評価結果を表 1 に示す。

【0062】

【表 1】

	フィルム特性	ラミネート鋼板特性	
		耐スクラッチ性	オリゴマー溶出
実施例 1	0.38	○	無
2	0.38	○	無
3	0.38	○	無
4	0.35	○	無
5	0.38	○	無
比較例 1	0.38	×	無
2	0.35	△	無
3	1.0	△	有
4	0.35	△	無

(9)

特開平 7 -

15

16

下が起こらない。

【手続補正書】

【提出日】平成6年6月15日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 ポリエステルフィルム層（A層）の少な＊

＊くとも片面に、ポリエステルに非相溶の0.3～10重量%、および全酸成分の炭素数10以上の長鎖脂肪酸ジカルボ共重合ポリエステルを含む組成物のフィンを積層してなる金属ラミネート用ポリエステルフィルム。

フロントページの続き

(72)発明者 井坂 勤

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡

績株式会社本社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.